




POLARIZATION ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Patent number: JP2002267842
Publication date: 2002-09-18
Inventor: KAWAZU MITSUHIRO; YAMAMOTO HIROAKI
Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD
Classification:
- **international:** G02B5/30; C03B8/02; C03C17/02
- **european:** G02B5/30P1
Application number: JP20010068647 20010312
Priority number(s): JP20010068647 20010312

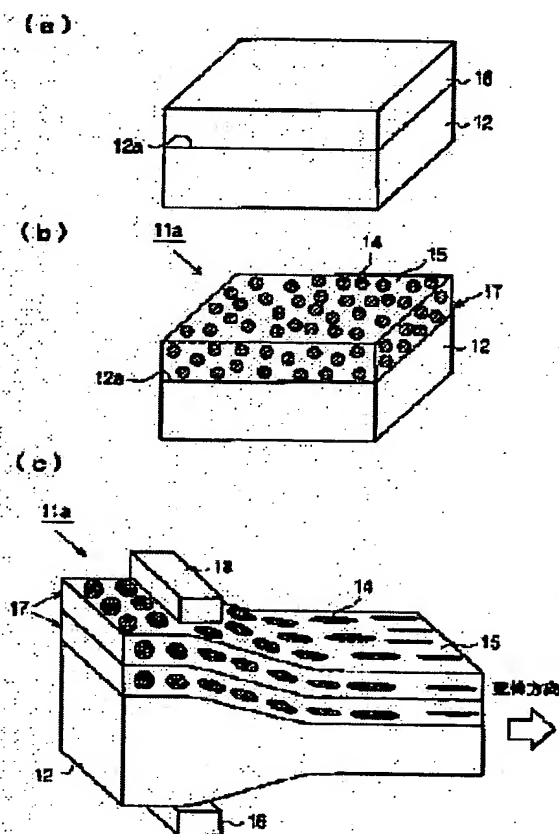
Also published as:

 US6765721 (B2)
 US2002186469 (A1)
 FR2826128 (A1)

Abstract of JP2002267842

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarization element which has an excellent durability against heat and wear, a tight adhesibility of a laminated film and a long term reliability, further, efficiently expresses a polarization characteristic, is easily manufactured at a low cost, and to provide a method for manufacturing the polarization element.

SOLUTION: A metallic fine grain dispersion film 17 in which metallic fine particles 14 are precipitated and dispersed in a matrix material 15 is formed by applying a sol coating liquid 16 on a surface 12a which serves as a reference plane of a transparent substrate 12, then applying a heat treatment or an electromagnetic wave processing to the film and baking. Further, shape anisotropy is imparted to the metallic fine particles 14 in the metallic fine particle dispersion film 17 by heating and stretching the metallic fine particle dispersion film 17 together with the transparent substrate 12, thus a dispersion 13 of the metallic fine particles is manufactured.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-267842

(P2002-267842A)

(43) 公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

2H049

C 0 3 B 8/02

C 0 3 B 8/02

A 4G014

C 0 3 C 17/02

C 0 3 C 17/02

B 4G059

審査請求 未請求 請求項の数19 O L

(全20頁)

(21) 出願番号 特願2001-68647(P2001-68647)

(22) 出願日 平成13年3月12日(2001.3.12)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 河津 光宏

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子 株式会社内

(72) 発明者 山本 博章

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子 株式会社内

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

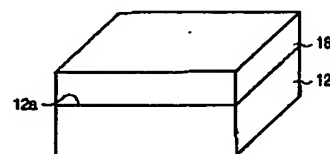
(54) 【発明の名称】 偏光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

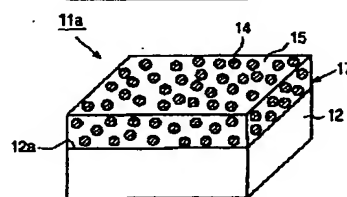
【課題】 熱や摩耗に対する耐久性、積層膜の密着性及び長期的信頼性に優れ、かつ、偏光特性を効率よく発現させて低コストで容易に製造可能な偏光素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 透明基板12の基準面となる表面12aに、ゾル状塗布液16を塗布し、次いで、熱処理又は電磁波処理を施した後、焼成することにより、金属微粒子14がマトリックス材料15中に析出分散された金属微粒子分散膜17を形成する。そして、金属微粒子分散膜17を透明基板12とともに加熱延伸して金属微粒子分散膜17中の金属微粒子14に形状異方性を付与し、金属微粒子分散体13を作製する。

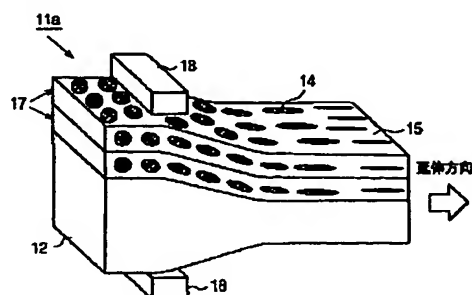
(a)



(b)



(c)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 形状異方性を有する金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を有する偏光素子の製造方法であって、透明基板の表面に、ゾルゲル法により、金属微粒子がマトリックス材料中に析出分散された金属微粒子分散膜を形成した後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸することにより、前記金属微粒子分散体を作製することを特徴とする偏光素子の製造方法。

【請求項 2】 透明基板の表面に、金属微粒子の原料となる金属塩が有機珪素化合物を主成分として含有する分散液中で分散されたゾル状塗布液を塗布し、次いで、熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより、金属微粒子が酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 3】 前記有機珪素化合物は、アルコキシシランであることを特徴とする請求項 2 に記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 4】 前記金属微粒子は、金、銀、銅、パラジウム、白金及びロジウムよりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の微粒子であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 5】 前記ゾル状塗布液は、金属微粒子分散膜が形成されたとき、前記金属微粒子を 1～30 質量%含有するゾル状塗布液であることを特徴とする請求項 2 から請求項 4 のいずれかに記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 6】 前記ゾル状塗布液に、他の金属の金属化合物を配合することを特徴とする請求項 2 から請求項 5 のいずれかに記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 7】 前記他の金属は、ジルコニウム、チタン、セリウム、スズ、ビスマス、コバルト、銅、アルミニウム、マグネシウム、マンガン、クロム、インジウム、バナジウム、鉄、ニッケル、亜鉛、タングステン、タンタル、ハフニウム、バリウム、イットリウム、ニオブ、モリブデン、イットリウム、ルテニウム、ゲルマニウム、鉛及びホウ素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属であることを特徴とする請求項 6 に記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 8】 前記ゾル状塗布液は、金属微粒子分散膜が形成されたとき、前記他の金属の金属酸化物を 0.1～50.0 質量%含有するゾル状塗布液であることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 9】 透明基板の表面に、複数の凹部が並設された凹凸構造を形成し、前記ゾル状塗布液を当該透明基板の凹凸構造の凹部に塗布して、前記金属微粒子分散膜を当該透明基板の凹凸構

造の凹部に形成することを特徴とする請求項 2 から請求項 8 のいずれかに記載の偏光素子の製造方法。

【請求項 10】 形状異方性を有する金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を有する偏光素子であって、前記金属微粒子分散体が、透明基板の表面に設けられていることを特徴とする偏光素子。

【請求項 11】 前記金属微粒子分散体は、複数積層されていることを特徴とする請求項 10 に記載の偏光素子。

【請求項 12】 前記透明基板の表面は、複数の凹部が並設された凹凸構造に形成され、前記金属微粒子分散体が、当該凹部に設けられていることを特徴とする請求項 10 に記載の偏光素子。

【請求項 13】 前記マトリックス材料は、酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料であることを特徴とする請求項 10 から請求項 12 のいずれかに記載の偏光素子。

【請求項 14】 前記金属微粒子は、金、銀、銅、パラジウム、白金及びロジウムよりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の微粒子であることを特徴とする請求項 10 から請求項 13 のいずれかに記載の偏光素子。

【請求項 15】 前記金属微粒子分散体は、金属微粒子を 1～30 質量%含有する金属微粒子分散体であることを特徴とする請求項 10 から請求項 14 のいずれかに記載の偏光素子。

【請求項 16】 前記金属微粒子分散体は、他の金属の金属酸化物を含有するものであることを特徴とする請求項 10 から請求項 15 のいずれかに記載の偏光素子。

【請求項 17】 前記他の金属の金属酸化物は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズ、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化クロム、酸化インジウム、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化イットリウム、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛及び酸化ホウ素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物であることを特徴とする請求項 16 に記載の偏光素子。

【請求項 18】 前記金属微粒子分散体は、他の金属の金属酸化物を 0.1～50.0 質量%含有する金属微粒子分散体であることを特徴とする請求項 16 又は請求項 17 に記載の偏光素子。

【請求項 19】 前記金属微粒子分散体は、透明基板の表面に、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜として形成した後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸することにより作製されたものであることを特徴とする請求項 10 から請求項 18 のいずれかに記載の偏光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光通信、光記録、光センサ等に使用される偏光素子及びその製造方法に関するものである。さらに具体的にいえば、形状異方性を有する金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を有する偏光素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、形状異方性を有する微粒子がマトリックス材料中で析出分散された微粒子分散体は偏光特性を発現させることが知られ、この微粒子分散体を利用して偏光素子が発現されている。この微粒子分散体は、微粒子がマトリックス材料で析出分散された微粒子分散体を延伸することにより、マトリックス材料中の微粒子の粒子形状を、形状異方性を有する粒子形状に変形させる等することにより作製される。

【0003】このような微粒子分散体を利用した偏光素子としては、例えば、ヨウ素や二色性染料等を含有する樹脂フィルムを一方向に延伸することにより、ヨウ素や二色性染料等が樹脂フィルム中で一定方向に配向された微粒子分散体を作製して偏光特性を発現させた直線偏光フィルムが知られている。

【0004】また、形状異方性を有する銀微粒子がガラス中で析出分散された金属微粒子分散体よりなる偏光素子が知られている。この形状異方性を有する銀微粒子がガラス中に析出分散された金属微粒子分散体は、ハロゲン化物及び銀を含むガラスを熱処理してハロゲン化銀微粒子をガラス中に析出分散させた後、当該ガラスを加熱延伸することにより、ハロゲン化銀微粒子の回転楕円体への変形と該回転楕円体の長軸方向への配向とを同時に行い、次いで、還元性雰囲気下で加熱してハロゲン化銀微粒子を銀微粒子に還元することにより製造されている。

【0005】一方、真空蒸着やスパッタリング等の薄膜形成プロセスを用いて、ガラス等の基板上に金属層と誘電体層とを交互に数層積層した後、基板の軟化点以上の温度で基板を引き伸ばし、金属層を引き伸ばし方向に配向された不連続の金属微粒子層に変形させることにより、金属微粒子層と誘電体層との交互積層膜を作製して偏光特性を発現させた多層膜積層型の偏光素子及びその製造方法が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記樹脂フィルムを一方向に延伸して作製される有機化合物系の直線偏光フィルムは、安価ではあるが、有機化合物を延伸して作製しているため、無機化合物系の偏光素子と比較して、熱や摩耗に対する耐久性が低いという問題があった。

【0007】また、形状異方性を有する銀微粒子がガラ

ス中で析出分散された金属微粒子分散体よりなる偏光素子においては、ガラス中に析出分散された銀微粒子の粒子形状、すなわち、銀微粒子のアスペクト比（回転楕円体の短軸：長軸）を制御するために、厳しい製造温度管理が求められる等の不利不便があり、また、得られる偏光素子の偏光特性の安定性が低いという問題があった。

【0008】より具体的には、加熱延伸してハロゲン化銀微粒子に形状異方性を付与する工程（以下、「加熱延伸工程」という）の後に、還元性雰囲気下で加熱してハロゲン化銀微粒子を銀微粒子に還元する工程（以下、「還元処理工程」という）を必要とするため、還元処理工程において加えられる熱により、銀微粒子が再球状化して形状異方性が失われたり、形状異方性（アスペクト比）の均一性が悪化するという問題があった。

【0009】また、還元処理工程において、ハロゲン化銀微粒子が銀微粒子に還元される際には微粒子の体積が約1/2に収縮することとなるため、得られる偏光素子の表面がポーラスになり、入射光が散乱して挿入損失を増大させるなど偏光特性を悪化させるという問題があった。加えて、この表面のポーラスな部分に大気中の水分等が吸着すると、銀イオンが生成する等して偏光素子が経時的に着色され、長期的信頼性が得られないという問題があった。

【0010】さらに、上述した微粒子の再球状化の問題により、実用的には還元処理工程における処理温度が制限されることとなる。そのため、還元処理工程におけるハロゲン化銀微粒子を銀微粒子に還元する処理操作が、実質的にガラス表面から数十 μm の深さまでしか及ばず、結果的に、ガラス中（金属微粒子分散体）に偏光特性に寄与しないハロゲン化銀微粒子が残留するという問題があった。この残留ハロゲン化銀微粒子の存在は、偏光特性に寄与しないばかりか光の挿入損失を増加させる要因となるとともに、製造工程上の観点からすると非効率となり低コスト化を推進することができないという問題があった。

【0011】従って、形状異方性を有する微粒子がマトリックス材料中で析出分散された微粒子分散体を利用した偏光素子及びその製造方法は実現可能であったが、実用上、種々の解決すべき課題があり、実質的には工業化に与するものではなかった。

【0012】一方、上記金属微粒子層と誘電体層との交互積層膜を作製して偏光特性を発現させた多層膜積層型の偏光素子の製造方法においては、上記形状異方性を有する銀微粒子がガラス中で析出分散された金属微粒子分散体よりなる偏光素子の製造方法と比較して、還元処理工程が不要になる点でプロセス上のメリットがある。しかし、金属層と誘電体層とを、真空蒸着やスパッタリング等の薄膜形成プロセスを用いて交互に順次積層させる必要があるため、手間が掛かるとともに低コスト化に不利であった。また、得られる偏光素子においては、金

属微粒子層と誘電体層とが密着された構成となるため、交互積層膜間の密着性が悪く、交互積層膜間での剥離が生じやすいという問題があり、実用的に工業化に与するものではなかった。

【0013】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、熱や摩耗に対する耐久性、積層膜の密着性及び長期的信頼性に優れ、かつ、偏光特性を効率よく発現させて低コストで容易に製造可能な偏光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するために、請求項1に記載の発明は、形状異方性を有する金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を有する偏光素子の製造方法であって、透明基板の表面に、ゾルゲル法により、金属微粒子がマトリックス材料中に析出分散された金属微粒子分散膜を形成した後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸することにより、前記金属微粒子分散体を作製することを特徴とする。

【0015】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、透明基板の表面に、金属微粒子の原料となる金属塩が有機珪素化合物を主成分として含有する分散液中で分散されたゾル状塗布液を塗布し、次いで、熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより、金属微粒子が酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成することを特徴とする。

【0016】請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、前記有機珪素化合物は、アルコキシシランであることを特徴とする。請求項4に記載の発明は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の発明において、前記金属微粒子は、金、銀、銅、パラジウム、白金及びロジウムよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の微粒子であることを特徴とする。

【0017】請求項5に記載の発明は、請求項2から請求項4のいずれかに記載の発明において、前記ゾル状塗布液は、金属微粒子分散膜が形成されたとき、前記金属微粒子を1～30質量%含有するゾル状塗布液であることを特徴とする。

【0018】請求項6に記載の発明は、請求項2から請求項5のいずれかに記載の発明において、前記ゾル状塗布液に、他の金属の金属化合物を配合することを特徴とする。

【0019】請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の発明において、前記他の金属は、ジルコニウム、チタン、セリウム、スズ、ビスマス、コバルト、銅、アルミニウム、マグネシウム、マンガン、クロム、インジウム、バナジウム、鉄、ニッケル、亜鉛、タングステン、タンタル、ハフニウム、バリウム、イッテルビウム、ニオブ、モリブデン、イットリウム、ルテニウム、ゲルマ

ニウム、鉛及びホウ素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属であることを特徴とする。

【0020】請求項8に記載の発明は、請求項6又は請求項7に記載の発明において、前記ゾル状塗布液は、金属微粒子分散膜が形成されたとき、前記他の金属の金属酸化物を0.1～50.0質量%含有するゾル状塗布液であることを特徴とする。

【0021】請求項9に記載の発明は、請求項2から請求項8のいずれかに記載の発明において、透明基板の表面に、複数の凹部が並設された凹凸構造を形成し、前記ゾル状塗布液を当該透明基板の凹凸構造の凹部に塗布して、前記金属微粒子分散膜を当該透明基板の凹凸構造の凹部に形成することを特徴とする。

【0022】請求項10に記載の発明は、形状異方性を有する金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を有する偏光素子であって、前記金属微粒子分散体が、透明基板の表面に設けられていることを特徴とする。

【0023】請求項11に記載の発明は、請求項10に記載の発明において、前記金属微粒子分散体は、複数積層されていることを特徴とする。請求項12に記載の発明は、請求項10に記載の発明において、前記透明基板の表面は、複数の凹部が並設された凹凸構造に形成され、前記金属微粒子分散体が、当該凹部に設けられていることを特徴とする。

【0024】請求項13に記載の発明は、請求項10から請求項12のいずれかに記載の発明において、前記マトリックス材料は、酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料であることを特徴とする。

【0025】請求項14に記載の発明は、請求項10から請求項13のいずれかに記載の発明において、前記金属微粒子は、金、銀、銅、パラジウム、白金及びロジウムよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の微粒子であることを特徴とする。

【0026】請求項15に記載の発明は、請求項10から請求項14のいずれかに記載の発明において、前記金属微粒子分散体は、金属微粒子を1～30質量%含有する金属微粒子分散体であることを特徴とする。

【0027】請求項16に記載の発明は、請求項10から請求項15のいずれかに記載の発明において、前記金属微粒子分散体は、他の金属の金属酸化物を含有するものであることを特徴とする。

【0028】請求項17に記載の発明は、請求項16に記載の発明において、前記他の金属の金属酸化物は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズ、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化クロム、酸化インジウム、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化バリウム、酸化イッテルビウム、

酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化イットリウム、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛及び酸化ホウ素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物であることを特徴とする。

【0029】請求項 18 に記載の発明は、請求項 16 又は請求項 17 に記載の発明において、前記金属微粒子分散体は、他の金属の金属酸化物を 0.1～50.0 質量%含有する金属微粒子分散体であることを特徴とする。

【0030】請求項 19 に記載の発明は、請求項 10 から請求項 18 のいずれかに記載の発明において、前記金属微粒子分散体は、透明基板の表面に、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜として形成した後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸することにより作製されたものであることを特徴とする。

【0031】＜作用＞本発明は、透明基板の表面に、ゾルゲル法により、金属微粒子がマトリックス材料中に析出分散された金属微粒子分散膜を形成した後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸する（以下、「加熱延伸工程」という）ことにより、金属微粒子分散体を作製することを特徴とする。ここで、ゾルゲル法とは、金属の有機又は無機化合物を主成分として含有するゾルを、加水分解・縮重合反応などさせてゲルとして固化し、さらにこのゲルを焼成させることにより、ガラスやセラミックス等の無機酸化物マトリックス成形体を作製する方法をいう。従って、本発明は、ゾルゲル法を利用して、金属微粒子が酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料中に析出分散されたマトリックス成形体としての金属微粒子分散膜を形成し、その後、加熱延伸することにより金属微粒子分散体を作製する。より具体的には、透明基板の表面に、金属微粒子の原料となる金属塩が有機珪素化合物を主成分として含有する分散液中で分散されたゾル状塗布液を塗布し、次いで、熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより、金属微粒子が酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成し、その後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸することにより、金属微粒子に形状異方性を付与して金属微粒子分散体を作製する。

【0032】(A) このように、ゾルゲル法により、透明基板の表面に金属微粒子分散体を作製することにより奏される作用効果の一つは、上記従来の形状異方性を有する銀微粒子がガラス中で析出分散された金属微粒子分散体を作製する方法と異なり、加熱延伸して金属微粒子に形状異方性を付与する加熱延伸工程の後に、還元処理工程が不要となることにある。これにより、製造工程が簡略化できるとともに、上述した還元処理工程における金属微粒子の再球状化の問題を回避することができ、加熱延伸工程により金属微粒子に付与された形状異方性を維持することができるため、偏光特性及び偏光特性の安定性に優れた偏光素子を得ることができる。

【0033】(B) また、ゾルゲル法により、透明基板の表面に金属微粒子分散体を作製することにより奏されるもう一つの作用効果は、ゾル状塗布液に熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより金属微粒子分散膜を形成する際に、ゾル状塗布液中の金属微粒子の原料となる金属塩を、略完全に金属微粒子としてマトリックス材料中に析出分散させることができるということにある。

【0034】このことは、加熱延伸されることにより形状異方性を付与される略全ての金属微粒子が、偏光特性を発現させるために寄与することになることを意味し、これにより、上記従来の偏光特性に寄与しない残留ハロゲン化銀微粒子の問題を回避することができる。従って、上記従来の形状異方性を有する銀微粒子がガラス中で析出分散された金属微粒子分散体よりなる偏光素子の製造方法と比較して、偏光特性を効率よく発現させることができることとなり、製造工程上、効率化・低コスト化を図ることができるとともに、光の挿入損失を低減させた高性能な偏光素子を得ることができるようになる点で非常に有利となる。

【0035】(C) さらに、ゾルゲル法により、透明基板の表面に金属微粒子分散体を作製することにより奏されるもう一つの作用効果は、ゾル状塗布液に熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより金属微粒子分散膜を形成する際に、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することができるということにある。

【0036】すなわち、本発明は、ゾル状塗布液の組成を変えることにより、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することができるという実験的事実に着目し、これを応用したものである。具体的には、ゾル状塗布液に、他の金属の金属化合物、すなわち、ジルコニウム、チタン、セリウム、スズ、ビスマス、コバルト、銅、アルミニウム、マグネシウム、マンガン、クロム、インジウム、バナジウム、鉄、ニッケル、亜鉛、タングステン、タンタル、ハフニウム、バリウム、イッテルビウム、ニオブ、モリブデン、イットリウム、ルテニウム、ゲルマニウム、鉛及びホウ素よりなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の金属化合物を配合することにより、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することができる。

【0037】これは、ゾルゲル法により、無機酸化物を主成分とするマトリックス成形体、すなわち金属微粒子分散膜を作製する際に、他の金属の金属化合物も無機酸化物（金属酸化物）とされてマトリックス成形体を構成するようになり、この他の金属の金属酸化物がマトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径に作用するためである。例えば、酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料中に金微粒子を析出分散させる場合において、銅、コバルト、又はチタン等の金属化合物

を、熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより金属微粒子分散膜が形成された際に、これらの金属の金属酸化物が金属微粒子分散膜全体に対して0.1～50.0質量%含有するように、ゾル状塗布液に配合することにより、金微粒子の粒子径を平均粒子径で10～100nmの範囲で変化させることができる。

【0038】そして、このマトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径は、加熱延伸して金属微粒子に形状異方性を付与する加熱延伸工程において、金属微粒子の粒子形状、すなわち、アスペクト比に影響する要因となり、得られる偏光素子の偏光特性に大きな影響を与える。具体的には、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径が小さい場合には、加熱延伸時に加えた応力が金属微粒子に効率よく伝わらず、金属微粒子に十分な形状異方性を付与することが困難になり、得られる偏光素子に十分な偏光特性を発現させることができなくなる。一方、金属微粒子の粒子径が大きい場合には、得られる偏光素子に入射した光が散乱して偏光特性が悪化する。

【0039】従って、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することにより、実質的には、加熱延伸工程における金属微粒子の形状異方性（アスペクト比）を制御することができるようになり、偏光特性を効率よく発現させることができるようになる。そのため、製造工程における自由度を増大させることができ、また、種々の偏光特性を有する偏光素子を容易に製造することができるようになるという点で有利となる。

【0040】(D)さらに、ゾルゲル法により、透明基板の表面に金属微粒子分散体を形成することにより奏されるもう一つの作用効果は、金属微粒子分散体を多層積層させることが容易となるとともに、得られる多層積層型の偏光素子においては、積層膜間での密着性を向上させることができることである。

【0041】すなわち、上記金属微粒子層と誘電体層との交互積層膜を作製して偏光特性を発現させた多層膜積層型の偏光素子の製造方法と比較して、真空蒸着やスパッタリング等の薄膜形成プロセスを用いる必要がないため、金属微粒子分散体の作製が容易で、簡易に多層積層させることができる。従って、多層膜積層型の偏光素子を簡易に製造することができるとともに、低コスト化を推進することができる。

【0042】また、得られる偏光素子においては、金属微粒子層と誘電体層とが交互に密着された構成ではなく、マトリックス成形体としての金属微粒子分散体と透明基板とが交互に密着された構成となるため、積層膜間の密着性を向上させることができる。特に、酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料よりなる金属微粒子分散体を、ガラスなどの透明基板の表面に作製する場合であれば、積層膜間の密着性をより一層向上させる

ことができる。

【0043】＜偏光素子＞以下、本発明の偏光素子について詳細に説明する。本発明の偏光素子は、ガラス等の透明基板の表面に、形状異方性を有する金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体が設けられていることを特徴とする。また、この金属微粒子分散体は、透明基板の表面に、ゾルゲル法により、金属微粒子分散膜として形成された後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸することにより作製されることを特徴とする。

【0044】（マトリックス材料）金属微粒子分散体を構成するマトリックス材料は、金属微粒子を析出分散させるマトリックスとしての役割の他、透明基板との密着性の確保、加熱延伸加工における温度－粘度調整、透明基板との屈折率調整、或いはマトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径の制御という重要な役割を有する。

【0045】具体的なマトリックス材料としては、ゾルゲル法を適用可能なマトリックス材料であれば特に限定されるものではないが、酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料であることが好ましい。酸化珪素は、金属微粒子を分散・保持させるためのマトリックスとして使いやすく、また、酸化珪素を主成分として含有するマトリックス材料を用いることにより、金属微粒子を均一分散させることができるとともに金属微粒子を高充填させることが可能となり、さらに、透明基板との密着性を向上させることができる。

【0046】また、マトリックス材料は、他の金属の金属酸化物を含有するものであることが好ましい。具体的な他の金属の金属酸化物としては、特に限定されるものではないが、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズ、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化クロム、酸化インジウム、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化バリウム、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化イットリウム、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛及び酸化ホウ素からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が挙げられる。また、これらの中でも、特に、酸化ホウ素、酸化銅、酸化コバルト及び酸化チタンからなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物を含有するものであることがより好ましい。なお、これら他の金属の金属酸化物は単独で用いても、これらの群から選択される複数種の他の金属の金属酸化物を用いても構わない。また、上記他の金属の金属酸化物は、必要に応じてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンなどが添加されたものであっても構わない。これらの他の金属の金属酸化物についての詳細な説明は、後述する。

【0047】(金属微粒子)マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子は、偏光特性を発現させる重要な役割を有し、この金属微粒子の種類又は含有量を調整することにより、得られる偏光素子の偏光特性を制御することができる。

【0048】マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子としては、上述したゾルゲル法を用いてマトリックス材料中に析出分散される金属微粒子であれば特に限定されるものではない。具体的な金属微粒子としては、特に限定されるものではないが、金、銀、銅、白金、パラジウム及びロジウムよりなる群から選択される少なくとも1種の金属の微粒子を用いることが好ましい。なお、これら金属微粒子は単独で用いても、これらの群から選択される複数種の金属の微粒子を用いても構わない。

【0049】マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子は形状異方性を有する。ここで、形状異方性を有するとは、1を超えるアスペクト比を有する粒子形状であることを意味し、その形態において特に限定されるものではない。このように金属微粒子の粒子形状を、形状異方性を有する粒子形状とすることにより偏光特性が発現されることとなる。具体的な異方形状を有する粒子形状としては、特に限定されるものではないが、例えば、回転楕円体形状などが挙げられる。

【0050】(金属微粒子分散体)金属微粒子分散体は、透明基板の表面に複数積層されていることが好ましい。或いは、透明基板の一方の面だけでなく、対向する両面に形成してもよい。このように、金属微粒子分散体を多層形成することにより、偏光特性を向上させることができる。例えば、金属微粒子の金属の種類や、金属微粒子のアスペクト比を相違させた金属微粒子分散体を多層形成することにより、各層の偏光波長を異ならしめることができ、これにより、偏光素子全体として広い波長域での偏光特性を発現させたりすることができる。

【0051】金属微粒子分散体は、マトリックス材料全体に対して、上述した金属微粒子を1~30質量%含有するものであることが好ましく、2~25質量%含有するものであることがより好ましい。金属微粒子の含有量が30質量%を超えると、偏光素子への入射光の挿入損失が増加して偏光素子特性が低下する。一方、金属微粒子の含有量が1質量%未満であると、効果的な偏光特性が得られない。

【0052】また、金属微粒子分散体は、上述した他の金属の金属酸化物を0.1~50.0質量%含有するものであることが好ましく、0.1~40質量%含有するものであることがより好ましい。他の金属の金属酸化物の含有量が50.0質量%を超えると、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜を形成する際においてマトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径が大きく成長しすぎてマトリックス材料中に金属微粒子が担持され

なくなり効果的な偏光特性が得られず、一方、他の金属の金属酸化物の含有量が0.1質量%未満であると、析出分散される金属微粒子の粒子径を大きく成長させる作用が効果的に発揮されなくなる。

【0053】金属微粒子分散体の厚さは、特に限定されるものではないが、0.2~100 μ mであることが好ましく、0.5~50 μ mであることがより好ましい。金属微粒子分散体の厚さが0.2 μ mより薄いと、金属微粒子分散体を通過する光の光路長が短くなり、形状異方性を有する金属微粒子による偏光の吸収が十分でなく、偏光素子として十分な偏光特性を発揮させることができない。一方、金属微粒子分散体が100 μ mを超えると、ゾルゲル法により透明基板の表面に金属微粒子分散膜を形成する際に、後述するゾル状塗布液を塗布して乾燥する工程を数多く繰り返す必要があり、工業上実用的でない。

【0054】<製造方法>以下、上述した偏光素子の製造方法について、詳細に説明する。

(ゾル状塗布液の調整)まず、金属微粒子の原料となる金属塩を、有機珪素化合物を主成分として含有する分散液中に配合して、ゾルとして塗布可能なゾル状塗布液を調整する。従って、このゾル状塗布液は、金属微粒子の原料となる金属塩が有機珪素化合物を主成分として含有する分散液中に分散されたものである。

【0055】金属微粒子の原料となる金属塩としては、特に限定されるものではなく、ゾルゲル法にて熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより、上述した金属(微粒子)に還元され得る金属塩であれば好適に用いることができる。

【0056】具体的な金属塩としては、ハロゲン化物や無機酸塩等に代表される無機化合物、有機酸塩や有機酸類、有機アミン類などに代表される有機金属化合物などが挙げられる。例えば、金の原料としては、塩化金酸が取り扱い易いため好適に用いられる。銀の原料としては、硝酸銀などの無機化合物や、ナフテン酸銀などの有機銀化合物が一般的に好適に用いられる。銅の原料としては、硝酸銅、塩化銅などの無機化合物や、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ステアリン酸などの有機酸類、またはアルカノールアミン類で修飾した有機アミン類などの有機金属化合物が好適に用いられる。パラジウムの原料としては、塩化パラジウム、硝酸パラジウムなどの無機化合物が好適に用いられる。白金、ロジウムの原料としては、塩化白金酸、塩化ロジウムや硝酸ロジウムなどの無機化合物が好適に用いられる。

【0057】分散液に主成分として含有される有機珪素化合物としては、特に限定されるものではないが、アルコキシシランが好適に用いられる。具体的なアルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブ

トキシシランなどが挙げられる。また、これらの縮合体 ($n \geq 2$)、もしくは縮合体の混合物も好便に用いられる。具体的な縮合体としては、例えば、ヘキサエトキシジシロキサン ($n=2$)、オクタエトキシトリシロキサン ($n=3$)、デカエトキシテトラシロキサン ($n=4$)、エトキシポリシロキサン ($n \geq 5$) などが挙げられる。例えば、単量体 ($n=1$) と縮合体 ($n \geq 2$) の混合物からなるエチルシリケート 40 [組成は、J. Cihlar の文献、Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 70 (1993年) 253頁~268頁に記載されており、質量分率で単量体 ($n=1$): 12.8質量%、2量体 ($n=2$): 10.2質量%、3量体 ($n=3$): 12.0質量%、4量体 ($n=4$): 7.0質量%、多量体 ($n \geq 5$): 56.2質量%、エタノール: 1.8質量%] である] などが好適に使用できる。また、上記化合物のアルコキシ基が、アルキル基などと置換されたアルキルトリアルコキシシランなども使用可能である。例えば、アルコキシ基がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルブチル基、オクチル基などの直鎖状、あるいは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基などのようなアルケニル基、フェニル基、トルイル基、キシリル基などのアリール基、ベンジル、フェネチル基などのアラールキル基または γ -メルカプトプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -アミノプロピル基などに置換されたものが例示できる。

【0058】さらに、ゾル状塗布液には、他の金属の金属化合物を配合することが好ましい。他の金属の金属化合物の種類又は配合量を調整することにより、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜を形成する際における金属微粒子がマトリックス材料中に析出分散される挙動、具体的には、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することができ、また、作製される金属微粒子分散体 (金属微粒子分散膜) の屈折率を調整或いは温度-粘度特性等を制御することができるようになる。

【0059】具体的な他の金属としては、ジルコニウム、チタン、セリウム、スズ、ビスマス、コバルト、銅、アルミニウム、マグネシウム、マンガン、クロム、インジウム、バナジウム、鉄、ニッケル、亜鉛、タングステン、タンタル、ハフニウム、バリウム、イッテルビウム、ニオブ、モリブデン、イットリウム、ルテニウム、ゲルマニウム、鉛及びホウ素よりなる群から選択される少なくとも1種の金属を用いることが好ましい。

【0060】また、具体的な他の金属の金属化合物としては、ゾル状塗布液を熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより金属微粒子分散膜を形成する

際に、上記他の金属の金属化合物、具体的には、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化スズ、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化銅、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化マンガン、酸化クロム、酸化インジウム、酸化バナジウム、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化タンタル、酸化ハフニウム、酸化バリウム、酸化イッテルビウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化イットリウム、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛及び酸化ホウ素からなる群から選択される少なくとも1種の金属化合物、となり得る金属化合物が好適に用いられる。例えば、上記他の金属の金属アルコキシドや、硝酸塩、塩化物或いは酸化物などの無機化合物、又は、有機酸塩、有機酸類或いは有機アミン類などの有機金属化合物などが挙げられる。

【0061】以下、他の金属の金属化合物として、特に好適に用いられる、チタン、銅、コバルト及びホウ素の金属化合物についてさらに詳述する。チタンの金属化合物としては、チタンアルコキシド、チタンアセチルアセトナート、チタンカルボキシレートなどのチタン有機化合物が好適に用いられる。チタンアルコキシドとしては、一般にチタン (OR)₄ (Rは炭素数4までのアルキル基) で表わされるが、反応性を考慮すると、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドが望ましい。また、チタンの場合にはアセチルアセトナートなどでキレート化した β -ジケトン錯体を用いた方が、その安定性から好ましいことが従来から知られている。この場合には一般式として、チタン (OR)_mL_n ($m+n=4$, $n \neq 0$) で表わされ、Lがアセチルアセトンである。この場合には、アセチルアセトナートなどの β -ジケトン錯体などでキレート化しても構わないし、市販のチタンアセチルアセトナートを使用しても構わない。更には、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸塩などの有機酸塩を使用することも考えられる。他には、酸化チタン微粒子を用いてもよく、例えば、石原産業株式会社製光触媒酸化チタン微粒子 (商品名「STS-01」 (粒径 (X線粒径) 7 nm)、「STS-02」 (粒径 (X線粒径) 7 nm)、「CS-N」)、多木化学株式会社製チタニアゾル「M-6」 (結晶子サイズ 5 nm) などの市販水分散ゾルの他、石原産業株式会社製「ST-K01」、「ST-K03」のような、バインダーを含んだ市販水アルコール混合溶剤分散チタニアゾルなどが挙げられる。

【0062】銅、コバルトの金属化合物としては、硝酸塩、塩化物などの無機化合物や、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ステアリン酸などの有機酸類、またはアルカノールアミン類で修飾した有機アミン類等が好適に用いられる。

【0063】ホウ素の金属化合物としては、ホウ素アリオキシサイド、ホウ素n-ブトキシサイド、ホウ素エトキ

サイド、ホウ素 n -プロポキシサイド、ホウ素メトキシサイド、ホウ素メトキシエトキシサイド、ホウ素トリメチルシロキシサイド、ホウ素ビニルジメチルシロキシサイドなどが好適に用いられる。

【0064】なお、ゾル状塗布液の粘度を低下させる等の目的で、必要に応じてゾル状塗布液に有機溶媒などを配合することが好ましい。ここで、ゾル状塗布液に配合される有機溶媒は、後述するゾル状塗布液の塗布方法に応じて適宜選択して用いることが好ましい。例えば、キャスト法やディップコート法で用いられる有機溶媒としては、蒸発速度の速い溶媒が好適である。蒸発速度が遅い溶媒を用いると、ゾル状塗布液の乾燥が遅くなるため、塗布したゾル状塗布液の流動性が高くなり均一な膜が形成されない場合がある。具体的なキャスト法やディップコート法で用いられる好適な有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブトキシアルコールなどの蒸発速度の速いアルコール系の溶媒などが挙げられる。一方、グラビアコート法、フレキシ印刷法、ロールコート法などに用いられる有機溶媒としては、蒸発速度の遅い溶媒が好適である。蒸発速度が速い溶媒を用いると、十分にレベリングが行われないうちに溶媒が蒸発してしまうため、塗布外観が汚くなる場合がある。ここで、溶媒の蒸発速度は、酢酸ブチルの蒸発速度を100とした相対蒸発速度指数により、一般的に評価されている。この値が40以下の溶媒は、きわめて遅い蒸発速度をもつ溶媒として分類されている。具体的なグラビアコート法、フレキシ印刷法、ロールコート法で用いられる好適な有機溶媒としては、例えば、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどが挙げられる。そして、ゾル状塗布液に配合される溶媒は、上記溶媒を少なくとも一種含むことが望ましいが、塗布方法やゾル状塗布液の特性、金属微粒子の析出分散挙動などに応じて上記の溶媒を複数用いても構わない。

【0065】（金属微粒子分散膜の形成）上記のように調整されたゾル状塗布液を、透明基板の表面に塗布し、次いで、熱処理又は電磁波照射処理を施した後、焼成することにより金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成するゾル状塗布液の塗布方法については、特に限定されないが、キャスト法、ディップコート法、グラビアコート法、フレキシ印刷法、ロールコート法、スプレー法、スピンコート法などが好適に使用される。また、必要に応じて多層コーティングしてもよい。

【0066】熱処理は、200℃以上の温度で行われることが好ましい。また、電磁波照射処理を行う場合は、

エネルギーの高い紫外線を用いることが好ましい。200℃～800℃の温度で5～200分間加熱し、又は、波長1～400nmの紫外線を1μW以上で0.01秒～30分照射した後、さらに焼成することにより、マトリックス材料中の金属微粒子の原料となる金属塩が還元され、略球状の等方的な金属微粒子がマトリックス材料中に析出分散されてマトリックス成形体としての金属微粒子分散膜が形成される。

【0067】ここで、上述したように、ゾル状塗布液に他の金属の金属化合物が配合されていると、ゾルゲル法により無機酸化物を主成分とするマトリックス成形体すなわち、金属微粒子分散膜を作製する際に、他の金属の金属化合物も無機酸化物（金属酸化物）とされてマトリックス成形体を構成するようになる。すなわち、この他の金属の金属化合物は、金属微粒子分散膜が形成された際に、無機酸化物（金属酸化物）とされてマトリックス材料として機能する。

【0068】そして、この他の金属の金属酸化物は、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜を形成する際における金属微粒子がマトリックス材料中に析出分散する挙動、具体的には、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径や、作製される金属微粒子分散体（金属微粒子分散膜）の屈折率調整或いは温度-粘度特性等に作用する。例えば、酸化ホウ素は、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜を形成する際における金属微粒子分散膜（金属微粒子分散体）のガラス転移温度を下げるように作用し、透明基板と金属微粒子分散膜（金属微粒子分散体）との温度-粘度特性を調節することができる。一方、酸化銅、酸化コバルト、酸化チタンは、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜を形成する際におけるマトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御するように作用する。また、酸化チタンは屈折率調整剤としての役割も有し、酸化チタンの含有量を調整することにより、金属微粒子分散体と透明基板との屈折率を調整することができる。

【0069】一方、上述したように、金属微粒子分散膜中に析出分散される金属微粒子の粒子径は、金属微粒子に形状異方性を付与する工程において重要な役割を有する。従って、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の平均粒子径は、10～200nmであることが好ましく、15～150nmであることがより好ましく、30～150nmであることが特に好ましい。

【0070】ここで、ゾルゲル法において、金属微粒子がマトリックスであるシリカの膜の中に析出分散された着色膜被覆ガラス板を得る場合、例えば、J. Sol-Gel. Sci. Techn. 1, 305～312 (1994) においては、ゾルの乾燥工程において金属微粒子の成長過程とマトリックスの収縮過程が同時に起こるため、シリカマトリックスの網目構造が急激に収縮し、金属微粒子が膜表面やガラス基板との界面付近に偏析する現

象が報告されている。この現象は技術的に反復継続性が確認されているが、マトリックス材料中に析出分散された金属微粒子が存在し、また、金属微粒子が偏析した金属微粒子分散膜を加熱延伸しても金属微粒子に形状異方性を付与することができるので、この現象が本発明の作用効果を低下させることはない。

【0071】なお、初めから微粒子状の金属をマトリックス材料中に分散・混合などさせることにより、金属微粒子がマトリックス材料中に（析出）分散された金属微粒子分散膜を形成させてもよい。

【0072】（金属微粒子分散体の作製）上記のように透明基板の表面に金属微粒子分散膜を形成した後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸することにより、形状異方性を有する金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製する。

【0073】より具体的には、透明基板の略軟化点まで加熱して、金属微粒子分散膜を透明基板とともに延伸することにより、金属微粒子分散膜中の金属微粒子の粒子形状を、異方性形状を有する粒子形状、具体的には、アスペクト比が1より大きな粒子形状に変形させる。すなわち、金属微粒子に形状異方性を付与するとは、例えば、金属微粒子の粒子形状を、延伸方向を長軸とする回転楕円体に変形させること等をいい、この場合、異方性を表すアスペクト比は、回転楕円体の長軸と短軸との比を表す。

【0074】なお、透明基板を加熱延伸する場合、金属微粒子分散膜中の金属微粒子が、例えば、銀や銅などの比較的酸化されやすい材料を含む場合は、還元性雰囲気下で加熱延伸加工工程を行うなどの設計変更をすることが好ましい。より一層偏光特性を向上させることができる。

【0075】（偏光素子の製造）そして、上記のように加熱延伸して得られた透明基板（基体）の延伸された部分を切り出すことにより、偏光素子を得ることができる。

【0076】得られた偏光素子の基準面に垂直な方向から無偏光の光を照射すると、回転楕円体の金属微粒子の長軸に平行な成分の偏光（S偏光成分）が長軸に垂直な成分の偏光（P偏光成分）より多く吸収され、結果として、長軸に垂直なP偏光成分が射出されて偏光素子としての偏光特性が発現される。

【0077】なお、多層積層型偏光素子を製造する場合には、上記金属微粒子分散膜を形成する工程を複数回行って金属微粒子分散膜を複数層形成したり、或いは、金属微粒子分散膜が形成された透明基板を複数積層させることにより、簡易に製造することができる。そして、例えば、他成分系のゾル状塗布液を多層コーティングして、各層の金属微粒子の種類や析出分散される金属微粒子の粒子径を相違させる等することにより、各層毎の金属微粒子、或いは、そのアスペクト比を変化させて各層

の偏光波長を異ならしめることができ、これにより、偏光素子全体として広い波長域での偏光特性を発現させたりすることができる。

【0078】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体化した実施の形態について詳細に説明する。

（第1実施形態）本実施形態の偏光素子11は、図1に示すように、透明基板12の基準面となる表面12aに、金属微粒子分散体13が複数積層して設けられている。金属微粒子分散体13は、形状異方性を有する金属微粒子14がマトリックス材料15中で析出分散されたものであり、金属微粒子14の粒子形状は、回転楕円体形状となっている。

【0079】この偏光素子11は、基準面（表面12a）に垂直な方向から無偏光の光を照射すると、回転楕円体の金属微粒子14の長軸に平行な成分の偏光（S偏光成分）が長軸に垂直な成分の偏光（P偏光成分）より多く吸収される。これにより、基準面（表面12a）に対して垂直方向からの入射光に対して、S偏光成分を吸収し、P偏光成分を透過させるという偏光特性を示す。

【0080】この偏光素子11を製造するには、まず、図2（a）に示すように、透明基板12の基準面となる表面12aに、上述したゾル状塗布液16を塗布した後、図2（b）に示すように、熱処理又は電磁波処理を施した後、焼成することにより、金属微粒子14がマトリックス材料15中に析出分散された金属微粒子分散膜17を形成し、金属微粒子分散膜17が透明基板12の表面12aに設けられたガラス基体11aを作製する。この状態では、金属微粒子分散膜17中に析出分散された金属微粒子14は、その粒子形状が等方的で略球状である。そして、上記工程を同様に複数回繰り返すことにより、金属微粒子分散膜17が複数積層されたガラス基体11aが得られる。

【0081】次いで、図2（c）に示すように、ガラス基体11aの一部を、加熱装置としての加熱炉18により透明基板12の略軟化点まで加熱し、延伸装置（図示しない）を用いて、当該金属微粒子分散膜17を透明基板12とともに延伸する。ここで、透明基板12の延伸法については、特に限定されず、例えば、透明基板12の両端を把持した後、金属微粒子分散膜17を透明基板12とともに張力をかけて引っ張ることにより延伸する方法など、公知の延伸法を用いることが可能である。

【0082】これにより、金属微粒子分散膜17中の金属微粒子14の粒子形状は、延伸方向を長軸とする回転楕円体に変形され、金属微粒子14に形状異方性が付与される。ここで、形状異方性を付与するとは回転楕円体に変形させることをいい、異方性を表すアスペクト比は回転楕円体の長軸と短軸との比である。なお、加熱延伸されて得られたガラス基体11aの延伸方向に垂直な方向の金属微粒子14の断面形状、すなわち、回転楕円体

の短軸方向の断面形状は、加熱延伸される前の等方的で略球状の金属微粒子 14 の断面形状と相似形となっている。

【0083】以上の操作により、透明基板 12 の表面 12a に、形状異方性を有する金属微粒子 14 がマトリックス材料 15 中に析出分散された金属微粒子分散体 13 が作製される。そして、得られたガラス基体 11a の延伸された部分を、冷却後に切り出すことにより、図 1 に示す偏光素子 11 が得られる。

【0084】(第 2 実施形態) 本実施形態の偏光素子 11 は、図 3 に示すように、透明基板 12 の基準面となる表面 12a に、複数の凹部 20 が光の入射方向に対して略垂直に間隔をおいて並設された凹凸構造に形成され、この凹凸構造の各凹部 20 に金属微粒子分散体 13 が設けられている。従って、透明基板 12 の表面 12a の凹凸構造は、直線状の凹部 20 が平行に並設された直線状ストライプ構造となっている。金属微粒子分散体 13 は、形状異方性を有する金属微粒子 14 がマトリックス材料 15 中で析出分散されたものであり、金属微粒子 14 の粒子形状は、回転楕円体形状となっている。

【0085】透明基板 12 の表面 12a の凹凸構造における凹部 20 の間隔は、特に限定されるものではないが、 $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ が好ましく、一方、凹部 20 の深さは $0.5\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましく、 $1.0\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましい。凹部 20 の間隔は、光の散乱や干渉などの現象を生じる要因となり、その間隔が $0.1\mu\text{m}$ よりも小さいと挿入損失が増大し、 $5.0\mu\text{m}$ よりも大きいと入射光が散乱して挿入損失が増大する等、偏光素子として十分な偏光特性を発揮させることができなくなる。一方、凹部 20 の深さは、通過する光の光路長に関係し、その深さが $0.5\mu\text{m}$ よりも小さいと偏光の吸収が十分でなく、 $1000\mu\text{m}$ よりも大きいと挿入損失が増大する等、偏光素子として十分な効果的な偏光特性を発揮させることができなくなる。

【0086】なお、透明基板 12 の表面 12a の凹凸構造は、本実施形態では図 3 に示すように単純な直線状ストライプ構造を示しているが、その凹凸構造については、特に限定されず、例えば、直線状ストライプ構造だけでなく長方形や円形の開口面が開口した凹部 20 が並設された構造であってもよい。この場合、一般に、回折現象が観察されることになるが、形状異方性を有する金属微粒子 14 がマトリックス材料中に析出分散された金属微粒子分散体 13 の屈折率を透明基板 12 の屈折率と実質的に同等に調節するか、又は、必要とされる偏光波長に対して凹凸構造が十分小さくなるように設計すれば、回折現象による挿入損失の増大を防止することができる。

【0087】この偏光素子 11 は、基準面(表面 12a)に垂直な方向から無偏光の光を照射すると、回転楕

円体の金属微粒子 14 の長軸に平行な成分の偏光(S 偏光成分)が長軸に垂直な成分の偏光(P 偏光成分)より多く吸収される。これにより、基準面(表面 12a)に対して垂直方向からの入射光に対して、S 偏光成分を吸収し、P 偏光成分を透過させるという偏光特性を示す。

【0088】この偏光素子 11 を製造するには、まず、透明基板 12 の表面 12a に、凹凸構造を形成する。凹凸構造の形成方法は、特に限定されるものではなく、例えば、フォトリソグラフィなどの露光技術、電子線描画技術、レーザー描画技術、レーザーの二光束干渉露光技術、レーザーアブレーションなどが好適に使用される。なお、形成する凹凸構造を、上述した回折現象が生じ得る、例えば、長方形や円形の開口面が開口した凹部 20 が並設された凹凸構造に形成する場合は、加熱延伸して狭小化される微細凹凸構造が、必要とされる偏光波長に対して十分小さくなるように、予め設計しておくことが好ましい。

【0089】そして、上記のように形成された透明基板 12 の基準面となる表面 12a の凹凸構造の各凹部 20 に、図 4(a) に示すように、上述したゾル状塗布液 16 を塗布し、次いで、図 4(b) に示すように、熱処理又は電磁波処理を施した後、焼成することにより、金属微粒子 14 がマトリックス材料 15 中に析出分散された金属微粒子分散膜 17 を形成し、金属微粒子分散膜 17 が透明基板 12 の表面 12a の各凹部 20 に設けられたガラス基体 11a を作製する。この状態では、金属微粒子分散膜 17 中に析出分散された金属微粒子 14 は、その粒子形状が等方的で略球状である。

【0090】次いで、図 4(c) に示すように、ガラス基体 11a の一部を、加熱装置としての加熱炉 18 により透明基板 12 の略軟化点まで加熱し、延伸装置(図示しない)を用いて、当該金属微粒子分散膜 17 を透明基板 12 とともに延伸する。ここで、ガラス基体 11a の延伸方向は、直線状ストライプ構造に対して平行方向

(平行に並設された直線状の各凹部 20 の長手方向に平行方向)とする。このように、透明基板 12 の凹凸構造を有するガラス基体 11a を、直線状ストライプ構造に対して平行方向(平行に並設された直線状の各凹部 20 の長手方向に平行方向)に延伸することにより、金属微粒子 14 に対して、より効果的に形状異方性を付与することができるようになる。すなわち、ガラス基体 11a を、直線状ストライプ構造に対して平行方向(平行に並設された直線状の各凹部 20 の長手方向に平行方向)に延伸すると、延伸時に加わる応力が作用してガラス基体 11a の凹凸構造の凹凸の間隔が狭くなることにより、金属微粒子 14 に対して延伸方向に対して垂直な方向からの応力がより一層作用することになる。これにより、金属微粒子 14 に加わる応力が飛躍的に増すことになり、凹凸構造を持たないガラス基体 11a を延伸した場合と比較して小さな力でより効果的に金属微粒子 14 の

粒子形状を変形させることができ、金属微粒子 14 に形状異方性を効率的に付与することができるようになる。

【0091】そして、加熱延伸後の金属微粒子分散膜 17 中の金属微粒子 14 の粒子形状は、上記第 1 実施形態と同様に、延伸方向を長軸とする回転楕円体に変形され、金属微粒子 14 に形状異方性が付与されることとなる。ここで、形状異方性を付与するとは回転楕円体に変形させることをいい、異方性を表すアスペクト比は回転楕円体の長軸と短軸との比である。そして、加熱延伸されて得られたガラス基板 11a の延伸方向に垂直な方向の金属微粒子 14 の断面形状、すなわち、回転楕円体の短軸方向の断面形状は、加熱延伸される前の等方的で略球状の金属微粒子 14 の断面形状と相似形となっている。

【0092】以上の操作により、透明基板 12 の凹凸構造の各凹部 20 に、形状異方性を有する金属微粒子 14 がマトリックス材料 15 中に析出分散された金属微粒子分散体 13 が作製される。そして、得られたガラス基板 11a の延伸された部分を、冷却後に切り出すことにより、図 3 に示す偏光素子 11 が得られる。

【0093】なお、本実施形態において、金属微粒子分散体 13 は、透明基板 12 の凹凸構造の各凹部 20 及び各凸部 21 に形成されていても構わない。

【0094】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて前記各実施形態をさらに具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【0095】なお、上記ゾル状塗布液は、まず、有機珪素化合物を溶媒中に分散させた酸化珪素原液を調整し、この酸化珪素原液を分散液として、金属微粒子の原料となる金属塩を配合することにより調整した。また、ゾル状塗布液に他の金属の金属化合物を配合する際には、予め他の金属の金属化合物を溶媒中に分散させた金属酸化物原液を調整し、この金属酸化物原液を前記酸化珪素原液に配合することにより調整した。

【0096】そして、偏光素子の偏光特性の評価は、消光比を用いて評価した。消光比は、直線偏光を試料に照射し、回転楕円体形状の金属微粒子の長軸と照射光の偏光面が平行な場合の透過率 (T_s %) と、回転楕円体形状の金属微粒子の長軸と照射光の偏光面が垂直な場合の透過率 (T_p %) とを測定し、次式により算出した。

【0097】消光比 = $10 \log_{10} (T_p / T_s)$

(実施例 1) 100mm×100mm×2.1mm の BK7 ガラス (Schott 社製硼珪酸ガラス) を用い、このガラス基板の表面に、ゾルゲル法を用いて、形状異方性を有する金属微粒子としての金 (Au) 微粒子が、酸化珪素 (SiO_2) マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製した。まず、ゾル状塗布液を調整した。具体的には、有機珪素化合物としてのメチルトリエトキシシラン 50g に、0.01mol/l

(0.01 規定) の塩酸 6g とイソプロピルアルコール (IPA) 91.4g とを加え、室温で 2 時間攪拌して酸化珪素原液を調整した。この酸化珪素原液に対する SiO_2 換算の固形分は 11.4 質量% になる。そして、この酸化珪素原液 47.8g に、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸 2.0g と、溶媒としての IPA 50.2g とを配合して、ゾル状塗布液を調整した。そして、ガラス基板の表面に金属微粒子分散膜を形成した。具体的には、まず、上記のように作製したゾル状塗布液を、図 2 (a) に示すように、ガラス基板の表面にディップコーティングした。そして、風乾後、250℃ で 2 時間熱処理し、さらに 580℃ で 30 分焼成を行うことにより、図 2 (b) に示すように、金微粒子が SiO_2 マトリックス材料中で析出分散されたマトリックス成形体としての金属微粒子分散膜を形成した。この工程を 10 回繰り返して、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基板を得た。

【0098】形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が 85.0 質量%、Au が 15.0 質量% であった。また、透過型電子顕微鏡 (以下、「TEM」という) により、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約 6nm の略球状の等方的な金微粒子が、 SiO_2 マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0099】次いで、金属微粒子分散体を作製して偏光素子を製造した。具体的には、まず、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基板から、100×20×2.1mm のサイズを切り出し、加熱延伸する前の母材を作成した。そして、図 2 (c) に示すように、この母材の一部を抵抗加熱式電気ヒータで 625℃ に加熱し、初期荷重 16.4N/mm² にて、金属微粒子分散膜を透明基板とともに 30mm 延伸して、金属微粒子の粒子形状を、延伸方向を長軸とする回転楕円体に変形させて金属微粒子分散体を作製した。なお、延伸方向は母材の 100mm の辺に平行な方向とした。冷却後、延伸された部分から約 9.4mm の長さを切り出し、縦 9.4×横 9.4×厚さ 0.99mm の図 1 に示すような偏光素子を得た。

【0100】得られた偏光素子の偏光特性は、波長 630nm での消光比が 6dB、挿入損失が 1.2dB であった。この金属微粒子分散体中に析出分散された金微粒子の TEM 観察を行ったところ、アスペクト比 (回転楕円体の短軸:長軸) は 1:1.2 であった。また、積層された積層膜間の剥離は全く認められなかった。

【0101】(実施例 2) 実施例 1 と同じガラス基板を用い、このガラス基板の表面に、ゾルゲル法を用いて、形状異方性を有する金属微粒子としての金 (Au) 微粒子が、酸化珪素/酸化銅 (SiO_2/CuO) マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製した。まず、ゾル状塗布液を調整した。具体的には、有機

珪素化合物としてのエチルシリケート（コルコート社製「エチルシリケート40」）50gに、0.1mol/l（0.1規定）の塩酸9gとIPA119.4gとを加え、室温で2時間攪拌して、酸化珪素原液を調整した。この酸化珪素原液に対するSiO₂換算の固形分は11.4質量%になる。また、他の金属の金属化合物としての硝酸銅3水和物に、ジメチルホルムアミド（DMF）を加えて、金属酸化物原液としての酸化銅原液を調整した。この酸化銅原液に対するCuO換算の固形分は11.4質量%とした。そして、上記酸化珪素原液43.4g及び酸化銅原液4.4gの混合液に、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸2.0gと、溶媒としてのIPA50.2gとを配合して、ゾル状塗布液を調整した。そして、上記のように調整したゾル状塗布液を、ガラス基板の表面にディップコーティングした後、実施例1と同様の処理を行うことにより、ガラス基板の表面に、金微粒子がSiO₂/CuOマトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。この工程を10回繰り返して、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基体を得た。

【0102】形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、SiO₂が77.2質量%、CuOが7.80質量%、Auが15.0質量%であった。また、TEMにより、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約40nmの略球状の等方的な金微粒子が、SiO₂/CuOマトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0103】次いで、上記実施例1と同様に、上記ガラス基体から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図1に示すような偏光素子を製造した。

【0104】得られた偏光素子の偏光特性は、波長960nmでの消光比が35dB、挿入損失が0.1dBであった。この金属微粒子分散体に析出分散された金微粒子のTEM観察を行ったところ、アスペクト比は1:6であった。また、積層された積層膜間の剥離は全く認められなかった。

【0105】（実施例3）実施例1と同じガラス基板を用い、このガラス基板の表面に、ゾルゲル法を用いて、形状異方性を有する金属微粒子としての金（Au）微粒子が、酸化珪素/酸化チタン（SiO₂/TiO₂）マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製した。

【0106】まず、ゾル状塗布液を調整した。酸化珪素原液は、上記実施例2と同じものを用いた。また、他の金属の金属化合物としての攪拌しているチタンイソプロポキシド1モルに、アセチルアセトン2モルを滴下ロータで滴下し、さらにIPAで希釈して金属酸化物原液としての酸化チタン原液を調整した。酸化チタン原液に対するTiO₂換算の固形分は11.4質量%とした。そ

して、上記酸化珪素原液43.4g及び酸化チタン原液4.4gの混合液に、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸2.0gと、溶媒としてのIPA50.2gとを配合してゾル状塗布液を調整した。そして、上記のように作製したゾル状塗布液を、ガラス基板の表面にディップコーティングした後、実施例1と同様の処理を行うことにより、ガラス基板の表面に、金微粒子がSiO₂/TiO₂マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。この工程を10回繰り返して、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基体を得た。形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、SiO₂が77.2質量%、TiO₂が7.80質量%、Auが15.0質量%であった。また、TEMにより、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約16nmの略球状の等方的な金微粒子が、SiO₂/TiO₂マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0107】次いで、上記実施例1と同様に、上記ガラス基体から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図1に示すような偏光素子を製造した。得られた偏光素子の偏光特性は、波長630nmでの消光比が18dB、挿入損失が1.2dBであった。この金属微粒子分散体に析出分散された金微粒子のTEM観察を行ったところ、アスペクト比は1:1.5であった。また、積層された積層膜間の剥離は全く認められなかった。

【0108】（実施例4）実施例1と同じガラス基板を用い、このガラス基板の表面に、ゾルゲル法を用いて、形状異方性を有する金属微粒子としての金（Au）微粒子が、酸化珪素/酸化コバルト（SiO₂/CoO）マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製した。まず、ゾル状塗布液を調整した。具体的には、まず、有機珪素化合物としてのエチルシリケート（コルコート社製「エチルシリケート40」）62.6gに、0.1mol/l（0.1規定）の硝酸7.52gと、IPA55.04gとを加え、室温で2時間攪拌した後、さらに、メチルトリエトキシシラン14.64gと、IPA58.26gと、0.1mol/l（0.1規定）の硝酸1.8gとを加え、室温で2時間攪拌し、次いで、溶媒としてIPAを加えて酸化珪素原液を調整した。酸化珪素原液に対するSiO₂換算の固形分は11.4質量%とした。また、他の金属の金属化合物としての塩化コバルト6水和物10gを、IPA40gで溶解して、金属酸化物原液としての酸化コバルト原液を調整した。そして、上記酸化珪素原液33.0g及び酸化コバルト原液3.73gの混合液に、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸3.0gと、溶媒としてのIPA60.2gとを配合してゾル状塗布液を調整した。そして、上記のように作製したゾル状塗布液を、ガ

ラス基板の表面にディップコーティングし、風乾後、250℃で2.5時間加熱処理し、さらに550℃で5時間加熱処理して焼成し、ガラス基板の表面に、金微粒子が SiO_2/CoO マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。この工程を10回繰り返して、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基板を得た。形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が69.4質量%、 CoO が4.33質量%、 Au が26.3質量%であった。また、TEMにより、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約23nmの略球状の等方的な金微粒子が、 SiO_2/CoO マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0109】次いで、上記実施例1と同様に、上記ガラス基板から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図1に示すような偏光素子を製造した。得られた偏光素子の偏光特性は、波長670nmでの消光比が22dB、挿入損失が0.6dBであった。この金属微粒子分散体に析出分散された金微粒子のTEM観察を行ったところ、アスペクト比は1:1.8であった。また、積層された積層膜間の剥離は全く認められなかった。

【0110】(実施例5) 実施例1と同じBK7ガラスを用い、このガラス基板の表面に、図3に示すように、直線状の凹部が平行に並設された凹凸構造を形成し、その各凹部にゾルゲル法を用いて、形状異方性を有する金属微粒子としての金(Au)微粒子が、酸化珪素/酸化銅(SiO_2/CuO)マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製した。

【0111】凹凸構造は、深さが5 μm 、ライン&スペースが0.5 μm (ピッチ1 μm)の直線状ストライプ構造とし、フォトリソグラフィ技術を用いて作成した。ゾル状塗布液としては、上記実施例2と同じものを用いた。そして、このゾル状塗布液を、凹凸構造が形成されたガラス基板の表面に回転速度1500 min^{-1} でスピコーティングして、凹凸構造の各凹部にゾル状塗布液を塗布した。風乾後、250℃で2時間熱処理し、さらに580℃で30分焼成を行うことにより、ガラス基板の表面の凹部に、金微粒子が SiO_2/CuO マトリックス材料中で析出分散されたマトリックス成形体としての金属微粒子分散膜を形成した。形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が77.2質量%、 CuO が7.80質量%、 Au が15.0質量%であった。また、TEMにより、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約40nmの略球状の等方的な金微粒子が、 SiO_2/CuO マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0112】次いで、金属微粒子分散体を作製して偏光

素子を製造した。具体的には、まず、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基板から、100×20×2.1mmのサイズを切り出し、加熱延伸する前の母材を作成した。切断する方向は、図3において直線状のストライプに平行な方向とした。そして、図4(c)に示すように、この母材の一部を抵抗加熱式電気ヒータで625℃に加熱し、初期荷重16.4 N/mm^2 にて、金属微粒子分散膜を透明基板とともに30mm延伸して、金属微粒子の粒子形状を、延伸方向を長軸とする回転楕円体に変形させて金属微粒子分散体を作製した。なお、延伸方向は母材の100mmの辺に平行な方向で、ストライプのライン構造に平行な方向とした。冷却後、延伸された部分から約9.4mmの長さを切り出し、縦9.4×横9.4×厚さ0.99mmの図3に示すような偏光素子を得た。

【0113】得られた偏光素子の偏光特性は、波長1300nmでの消光比は48dB、挿入損失は0.05dBであった。この金属微粒子分散体に析出分散された金微粒子のTEM観察を行ったところ、アスペクト比は1:8であった。

【0114】(実施例6) 実施例5と同じBK7ガラスを用い、このガラス基板の表面に、直線状の凹部が平行に並設された凹凸構造を上記実施例5と同様に形成し、その各凹部にゾルゲル法を用いて、形状異方性を有する金属微粒子としての金(Au)微粒子が、酸化珪素/酸化チタン($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$)マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製した。

【0115】まず、ゾル状塗布液を調整した。具体的には、有機珪素化合物としてのエチルシリケート(コルコート社製「エチルシリケート40」)62.6gに、0.1mol/l(0.1規定)の硝酸7.52gとエチルセロソルブ(EC)55.04gとを加え、室温で2時間攪拌した後、さらに、メチルトリエトキシシラン14.64gと、EC58.26gと、0.1mol/l(0.1規定)の硝酸1.8gとを加え、室温で2時間攪拌し、次いで、溶媒としてECを加えて酸化珪素原液を調整した。酸化珪素原液に対する SiO_2 換算の固形分は15.2質量%とした。また、他の金属の金属化合物としての光触媒活性を有する酸化チタン微粒子(石原産業社製 商品名「STS-02」(平均粒子径約7nm、 TiO_2 固形分30質量%))を、ECで希釈して、金属酸化物原液としての酸化チタン原液を調整した。酸化チタン原液に対する TiO_2 換算の固形分は、15.2質量%とした。そして、上記酸化珪素原液21.1g及び酸化チタン原液1.33gの混合液に、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸1.6gと、EC6gと、エチレングリコール10gとを配合してゾル状塗布液を調整した。そして、このゾル状塗布液を、凹凸構造が形成されたガラス基板の表面に、グラビアコーティングして凹凸構造の各凹部にゾル状塗布液を

塗布し、風乾後、250℃で2.5時間熱処理し、さらに580℃で30分焼成を行うことにより、ガラス基板の表面の凹部に、金微粒子が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が73.3質量%、 TiO_2 が9.12質量%、Auが17.6質量%であった。また、TEMにより、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約23nmの略球状の等方的な金微粒子が、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0116】次いで、上記実施例5と同様に、上記ガラス基板から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図3に示すような偏光素子を製造した。

【0117】得られた偏光素子の偏光特性は、波長800nmでの消光比は35dB、挿入損失は0.03dBであった。この金属微粒子分散体中に析出分散された金微粒子のTEM観察を行ったところ、アスペクト比は1:3.8であった。

【0118】(実施例7)本実施例においては、ゾル状塗布液の配合組成を変え、ゾル状塗布液の塗布方法及び熱処理の条件を変えたほかは、上記実施例6と同様の方法で、偏光素子を作成した。

【0119】すなわち、酸化珪素原液と酸化チタン原液は、実施例6と同じものを用い、この酸化珪素原液3.95g及び酸化チタン原液0.80gの混合液に、エチレングリコール1.0gと、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸0.24gと、エチルセロソルブ1.85gとを配合して、ゾル状塗布液を作製した。そして、このゾル状塗布液を、凹凸構造が形成されたガラス基板の表面に、回転速度1500 min^{-1} でスピニングして凹凸構造の各凹部にゾル状塗布液を塗布し、風乾後、250℃で2時間熱処理し、さらに580℃で30分焼成を行うことにより、ガラス基板の表面の凹部に、金微粒子が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が71.7質量%、 TiO_2 が14.5質量%、Auが13.8質量%であった。また、TEMにより、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約25nmの略球状の等方的な金微粒子が、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0120】次いで、上記実施例6と同様に、上記ガラス基板から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図3に示すような偏光素子を製造した。

【0121】得られた偏光素子の偏光特性は、波長800nmでの消光比は45dB、挿入損失は0.08dB

であった。この金属微粒子分散体中に析出分散された金微粒子のTEM観察を行ったところ、アスペクト比は1:4であった。

【0122】(実施例8)本実施例においては、ゾル状塗布液の配合組成を変え、熱処理の条件を変えたほかは、上記実施例6と同様の方法で、偏光素子を作成した。

【0123】すなわち、酸化珪素原液と酸化チタン原液は、実施例6と同じものを用い、この酸化珪素原液2

1.1g及び酸化チタン原液4.26gの混合液に、エチレングリコール10.0gと、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸1.6gと、エチルセロソルブ3.1gとを配合して、ゾル状塗布液を作製した。そして、このゾル状塗布液を、凹凸構造が形成されたガラス基板の表面に、グラビアコーティングして凹凸構造の各凹部にゾル状塗布液を塗布し、風乾後、250℃で2時間熱処理し、さらに580℃で30分焼成を行うことにより、ガラス基板の表面の凹部に、金微粒子が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が61.1質量%、 TiO_2 が24.3質量%、Auが14.6質量%であった。また、TEMにより、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約28nmの略球状の等方的な金微粒子が、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0124】次いで、上記実施例6と同様に、上記ガラス基板から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図3に示すような偏光素子を製造した。

【0125】得られた偏光素子の偏光特性は、波長950nmでの消光比は29dB、挿入損失は0.9dBであった。この金属微粒子分散体中に析出分散された金微粒子のTEM観察を行ったところ、アスペクト比は1:5.2であった。

【0126】(実施例9)実施例1と同じガラス基板を用い、このガラス基板の表面に、ゾルゲル法を用いて、形状異方性を有する金属微粒子としての銀(Ag)微粒子が、酸化珪素/酸化チタン($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$)マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散体を作製した。

【0127】まず、ゾル状塗布液を調整した。具体的には、有機珪素化合物としてのエチルシリケート(コロコート社製「エチルシリケート40」)62.6gに、0.1mol/l(0.1規定)の硝酸7.52gとIPA55.04gとを加え、室温で2時間攪拌した後、さらに、メチルトリエトキシシラン14.64gと、IPA58.26gと、0.1mol/l(0.1規定)の硝酸1.8gとを加え、室温で2時間攪拌し、次いで、溶媒としてIPAを加えて、酸化珪素原液を作成し

た。この酸化珪素原液に対する SiO_2 換算の固形分は、11.4 質量%とした。また、他の金属の金属化合物としての攪拌しているチタンイソプロポキシド 1 モルに、アセチルアセトン 2 モルを滴下ロートで滴下し、さらに IPA で希釈して金属酸化物原液としての酸化チタン原液を作製した。酸化チタン原液に対する TiO_2 換算の固形分は、11.4 質量%とした。さらに、金属微粒子の原料となる金属塩としての硝酸銀を、エチレングリコールと混合し、硝酸銀が 20 質量%になるように調整して銀微粒子の原料となる銀微粒子原液を作成した。そして、上記酸化珪素原液 52.64 g 及び酸化チタン原液 9.67 g の混合液に、上記銀微粒子原液 10.2 質量%と、溶媒としての IPA 27.5 g とを配合して、ゾル状塗布液を調整した。

【0128】そして、このゾル状塗布液を、ガラス基板の表面に、図 2 (a), (b) に示すように、ディップコーティングした。風乾後、ガラス基板の表面の上方約 20 cm から、USHIO 電機社製紫外線 (UV) 照射装置 (型式: UV-402/1HNSC9-AA01) を用いて、中心波長 365 nm の紫外光を約 30 秒間照射した。被照射位置での紫外線強度を光電流測定機 (ウシオ電機社製: UIT-100) を用いて測定したところ、 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ であった。その後、 550°C で 5 分焼成し、銀微粒子が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。この工程を 10 回繰り返して、図 1 に示すような金属微粒子分散膜が積層されたガラス基体を得た。形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が 68.4 質量%、 TiO_2 が 12.6 質量%、Ag が 19.0 質量%であった。また、TEM により、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約 20 nm の略球状の等方的な Ag 微粒子が、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0129】次いで、上記実施例 1 と同様に、上記ガラス基体から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図 1 に示すような偏光素子を製造した。

【0130】得られた偏光素子の偏光特性は、波長 670 nm での消光比が 35 dB、挿入損失が 0.8 dB であった。この金属微粒子分散体に析出分散された銀微粒子の TEM 観察を行ったところ、アスペクト比は 1:3 であった。また、積層された積層膜間の剥離は全く認められなかった。

【0131】(比較例 1) 本比較例においては、上記実施例 2 と比較してゾル状塗布液の配合組成を変えたほかは、上記実施例 2 と同様の方法で偏光素子を作成した。

【0132】すなわち、酸化珪素原液と酸化銅原液は、上記実施例 2 と同じものを用い、酸化珪素原液 43.8 g 及び酸化銅原液 0.05 g の混合液に、金属微粒子の

原料となる金属塩としての塩化金酸 2.0 g と、溶媒としての IPA 54.2 g とを配合して、ゾル状塗布液を調整した。

【0133】そして、上記のように調整したゾル状塗布液を、ガラス基板の表面にディップコーティングした後、実施例 2 と同様の処理を行うことにより、ガラス基板の表面に、金微粒子が SiO_2/CuO マトリックス材料中で析出分散された金属微粒子分散膜を形成した。この工程を 10 回繰り返して、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基体を得た。

【0134】形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が 83.9 質量%、 CuO が 0.09 質量%、Au が 16.0 質量%であった。また、TEM により、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、平均粒径が約 8 nm の略球状の等方的な金微粒子が、 SiO_2/CuO マトリックス材料中に析出分散されていることが確認された。

【0135】次いで、上記実施例 2 と同様に、上記ガラス基体から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図 1 に示すような偏光素子を製造した。

【0136】得られた偏光素子の偏光特性は、波長 620 nm での消光比が 5 dB、挿入損失が 0.1 dB であった。この金属微粒子分散体に析出分散された金微粒子の TEM 観察を行ったところ、アスペクト比は 1:1.2 であった。また、積層された積層膜間の剥離は全く認められなかった。

【0137】(比較例 2) 本比較例においては、上記実施例 2 と比較してゾル状塗布液の配合組成を変えたほかは、上記実施例 2 と同様の方法で偏光素子を作成した。

【0138】すなわち、酸化珪素原液と酸化銅原液は、上記実施例 2 と同じものを用い、酸化珪素原液 14.5 g 及び酸化銅原液 29.4 g の混合液に、金属微粒子の原料となる金属塩としての塩化金酸 2.0 g と、溶媒としての IPA 54.1 g とを配合して、ゾル状塗布液を調整した。

【0139】そして、上記のように調整したゾル状塗布液を、ガラス基板の表面にディップコーティングした後、実施例 2 と同様の処理を行うことにより、ガラス基板の表面に、金微粒子が SiO_2/CuO マトリックス材料中で析出された金属微粒子分散膜を形成した。この工程を 10 回繰り返して、金属微粒子分散膜が積層されたガラス基体を得た。

【0140】形成された金属微粒子分散膜中の金属酸化物と金属微粒子の組成は、 SiO_2 が 27.7 質量%、 CuO が 56.3 質量%、Au が 16.0 質量%であった。また、TEM により、金属微粒子分散膜の構造観察を行ったところ、 SiO_2/CuO マトリックス材料中に析出された金の粒子径が大きく、粒子の輪郭が明瞭に現れなかったため測定できなかった。また、得られたガ

ラス基板を詳細に観察したところ、金微粒子の形成によるプラズモン吸収に起因する着色が観察されず、金属微粒子分散膜に金微粒子が析出していることが確認された。

【0141】次いで、上記実施例2と同様に、上記ガラス基板から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して図1に示すような素子を製造した。

【0142】得られた素子は、特に目立った偏光特性を示さなかった。

(比較例3) 実施例1と同じガラス基板を用い、このガラス基板の表面にスパッタリング法を用いて誘電体層(ガラス基板)と金属微粒子層とを交互に積層した多層構造体を作製する。本比較例では、誘電体層として上記ガラス基板をスパッタターゲットとした硼珪酸ガラス、金属微粒子層として金(Au)を用いた。

【0143】まず、ガラス基板の表面に、スパッタリング法を用いて、膜厚20nmの金の薄膜層を形成した。次いで、この金の薄膜層上に、膜厚150nmの硼珪酸ガラスの誘電体薄膜層を形成した。この工程を繰り返して、金の薄膜層と硼珪酸ガラスの誘電体薄膜層との積層体を一組として、合計10組が積層された多層構造体を*

*作製した。

【0144】次いで、上記実施例1と同様に、この多層構造体から母材を切り出し、この母材を加熱延伸して金属微粒子分散体を作製し、冷却後、延伸された部分から切り出して、実施例1と同形状の偏光素子を製造した。

【0145】得られた多層構造の偏光素子の偏光特性は、波長800nmでの消光比が30dB、挿入損失が0.9dBであり、偏光素子としての偏光特性は十分な値となった。しかし、金属微粒子層と誘電体層との界面において剥離が観察され、交互積層膜間の密着性が悪く、工業的に実用に供する素子は得られなかった。

【0146】(考察) 上記実施例1から実施例9及び比較例1から比較例3における、金属微粒子とマトリックス材料の種類及び配合量、マトリックス材料中に析出分散された金属微粒子の平均粒子径、加熱延伸後の金属微粒子のアスペクト比を、表1に示す。また、同様に、上記実施例1から実施例9及び比較例1から比較例3において得られた素子の偏光特性(消光比及び挿入損失)を表2に示す。

【0147】

【表1】

	金属微粒子		マトリックス材料			平均粒子径	アスペクト比	
	種類	配合率(wt%)	種類	配合量(wt%)	種類	配合量(wt%)	ϕ /nm	aspect ratio
実施例1	Au	15.0	SiO ₂	85.0	—	0.00	6	1.2
実施例2	Au	15.0	SiO ₂	77.2	CuO	7.80	40	6.0
実施例3	Au	15.0	SiO ₂	77.2	TiO ₂	7.80	16	1.5
実施例4	Au	26.3	SiO ₂	69.4	CoO	4.33	23	1.8
実施例5	Au	15.0	SiO ₂	77.2	CuO	7.80	40	8.0
実施例6	Au	17.6	SiO ₂	73.3	TiO ₂	9.12	23	3.8
実施例7	Au	13.8	SiO ₂	71.7	TiO ₂	14.50	25	4.0
実施例8	Au	14.6	SiO ₂	61.1	TiO ₂	24.30	28	5.2
実施例9	Ag	19.0	SiO ₂	68.4	TiO ₂	12.60	20	3.0
比較例1	Au	16.0	SiO ₂	83.9	CuO	0.09	8	1.2
比較例2	Au	16.0	SiO ₂	27.7	CuO	56.30	測定不可	測定不可
比較例3	Au	—	—	—	—	—	—	—

【0148】

※ ※【表2】

	消光比		挿入損失	備考
実施例1	6dB	/ 630 nm	1.2 dB	
実施例2	35dB	/ 960 nm	0.1 dB	
実施例3	18dB	/ 630 nm	1.2 dB	
実施例4	22dB	/ 670 nm	0.6 dB	
実施例5	48dB	/ 1300 nm	0.05 dB	
実施例6	35dB	/ 800 nm	0.03 dB	
実施例7	45dB	/ 800 nm	0.08 dB	
実施例8	29dB	/ 950 nm	0.9 dB	
実施例9	35dB	/ 670 nm	0.8 dB	
比較例1	5dB	/ 620 nm	0.1 dB	
比較例2	—	—	—	測定不可
比較例3	30dB	/ 800 nm	0.9 dB	剥離

(考察) 上記実施例1から実施例9及び比較例1、比較例2より、透明基板の表面に、ゾルゲル法により、金属微粒子分散膜を容易に形成できることが確認された。す

なわち、ゾル状塗布液に熱処理又は電磁波処理を施し、その後焼成させることにより、金属微粒子がマトリックス材料中で析出分散されたマトリックス成形体としての

金属微粒子分散膜を形成できることが確認された。そして、このようにゾルゲル法により、金属微粒子分散膜を形成すると、ゾル状塗布液中の金属微粒子の原料となる金属塩を、略完全に金属微粒子としてマトリックス材料中に析出分散させることができるという利点があり、上記従来の残留ハロゲン化銀微粒子の問題を回避して光の挿入損失を低減させた高性能な偏光素子を得ることができるとともに、製造工程上、偏光特性を効率よく発現させて効率化・低コスト化を図ることができるようになる。

【0149】また、上記実施例1から実施例9及び比較例1、比較例2より、ゾルゲル法を利用して透明基板の表面に金属微粒子分散膜を作成し、これを加熱延伸することにより、金属微粒子分散体を容易に作製することができることが確認された。これにより、上述したような、還元処理工程における金属微粒子の再球状化の問題や、偏光素子の表面がポーラスになるという問題、偏光素子が経時的に着色されて長期的信頼性が得られないという問題、残留ハロゲン化銀微粒子の問題等を解決した、高性能な偏光素子及び実用的で工業化に与する簡易な製造方法が実現されることが確認された。そして、この偏光素子は、無機化合物系の偏光素子であるため、有機化合物系の偏光素子と比較して、一般的に熱や磨耗に対する耐久性に優れたものである。

【0150】そして、上記実施例1から実施例9及び比較例1、比較例2より、金属微粒子として金（金属微粒子の原料となる金属塩として金の塩）のみならず、金属微粒子として銀（金属微粒子の原料となる金属塩として銀の塩）を用いても、同様にマトリックス材料中に銀微粒子が析出し、加熱延伸工程により銀微粒子が形状異方性を付与され、良好な偏光特性を発現する偏光素子を製造できることが確認された。従って、ゾルゲル法が適用可能な金属であれば、上記の方法により、金属微粒子分散膜を形成でき、偏光素子を製造することができることが確認された。

【0151】さらに、ゾルゲル法を利用して金属微粒子分散体（金属微粒子分散膜）を作製することにより、金属微粒子層を簡易に積層させることができることが確認された。これにより、高性能な偏光素子を、低コストかつ簡易に製造可能な製造方法が実現されることが確認された。そして、このようにゾルゲル法を利用して金属微粒子分散体（金属微粒子分散膜）を積層させた偏光素子は、積層膜間の剥離がなく、積層膜間の密着性が向上されたことが確認された。

【0152】また、実施例1から実施例9及び比較例1、比較例2より、マトリックス材料中に析出分散される金微粒子の粒子径は、加熱延伸工程において金属微粒子に付与される形状異方性、すなわちアスペクト比に密接に関連することが確認された。すなわち、マトリックス材料中に析出分散される金微粒子の粒子径が大きいほ

ど、金属微粒子に大きな形状異方性を付与することができる。そして、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径は、得られる偏光素子の特性に密接に関与し、この金属微粒子の粒子径を制御することにより、種々の特性を有する偏光素子を実現されることが確認された。

【0153】特に、実施例2から実施例9より、ゾル状塗布液の組成を変えることにより、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することができるということが確認された。より具体的には、ゾル状塗布液に、他の金属の金属化合物（上記実施例及び比較例では、銅、チタン、コバルトの金属化合物）を配合することにより、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することができるということが確認された。さらに、ゾル状塗布液に配合する他の金属の金属化合物の種類又は配合量を変えることにより、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を制御することができることが確認された。

【0154】ここで、比較例1より、ゾル状塗布液に配合する他の金属の金属化合物の配合量が0.09質量%であると、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径を大きくさせる作用が効果的に働かないことが確認された。従って、ゾル状塗布液に配合する他の金属の金属化合物の配合量は、0.1質量%より多いことが好ましい。

【0155】また、比較例2より、ゾル状塗布液に配合する他の金属の金属化合物の配合量が56.30質量%であると、マトリックス材料中に析出分散される金属微粒子の粒子径が大きく成長し過ぎ、実質的に、金微粒子が担持されないことが確認された。従って、ゾル状塗布液に配合する他の金属の金属化合物の配合量は、50.0質量%より少ないことが好ましい。

【0156】一方、実施例5から実施例8より、このガラス基板の表面に、直線状の凹部が平行に並設された凹凸構造を形成し、この各凹部に、ゾル状塗布液を塗布して金属微粒子分散膜を形成し、次いで加熱延伸することにより金属微粒子分散体を作製すると、加熱延伸時に加えた力が金属微粒子に効率よく作用して、金属微粒子の粒子形状が大きなアスペクト比を有するように変形されることが確認された。従って、このように金属微粒子分散体を作製すると、金属微粒子に形状異方性を効率よく付与することができることが確認された。また、得られる偏光素子は、金属微粒子分散体を積層させた構成ではないので、積層膜同士の剥離の問題が生じないという効果も得られる。

【0157】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、透明基板の表面に、ゾルゲル法により金属微粒子分散膜を形成した後、当該金属微粒子分散膜を透明基板とともに加熱延伸して金属微粒子分散体を作製することによ

り、熱や摩耗に対する耐久性、積層膜の密着性及び長期的信頼性に優れ、かつ、偏光特性を効率よく発現させて低コストで容易に製造可能な偏光素子及びその製造方法を提供することができる。

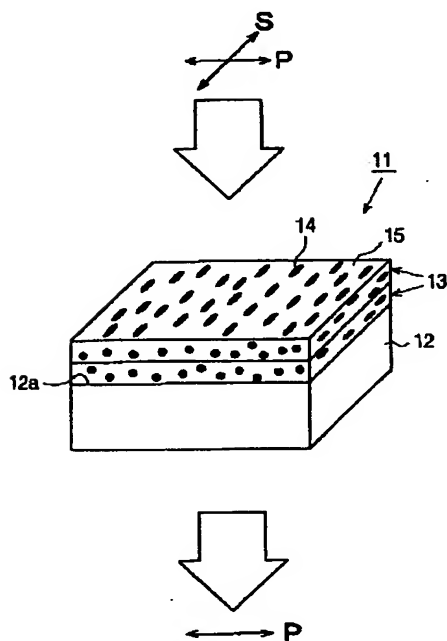
【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 実施形態の偏光素子を示す模式図。

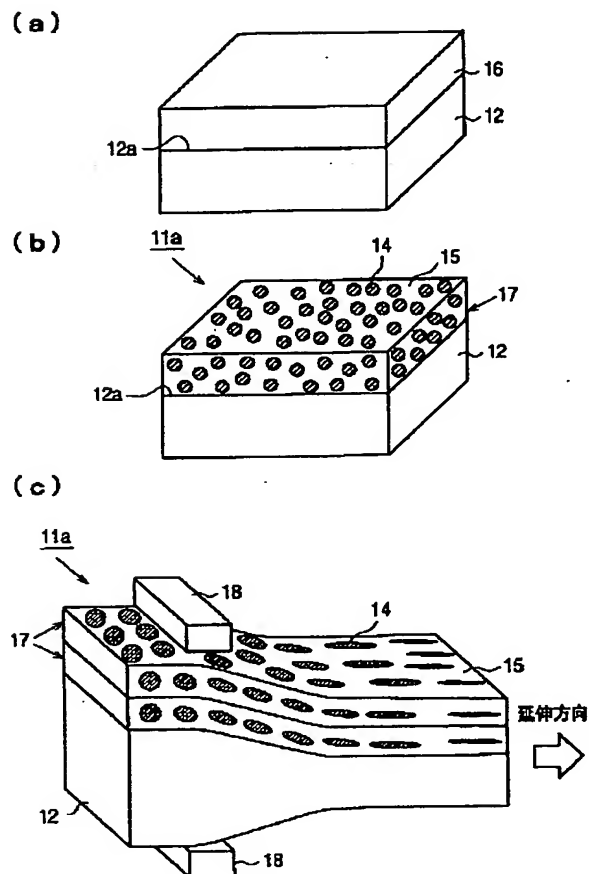
【図 2】 第 1 実施形態の偏光素子の製造方法を示す模式図であり、(a) 透明基板の表面にゾル状塗布液を塗布した状態を示す模式図、(b) 金属微粒子分散膜を形成した状態を示す模式図、(c) 金属微粒子分散体を作

成する状態を示す模式図。

【図 1】



【図 2】

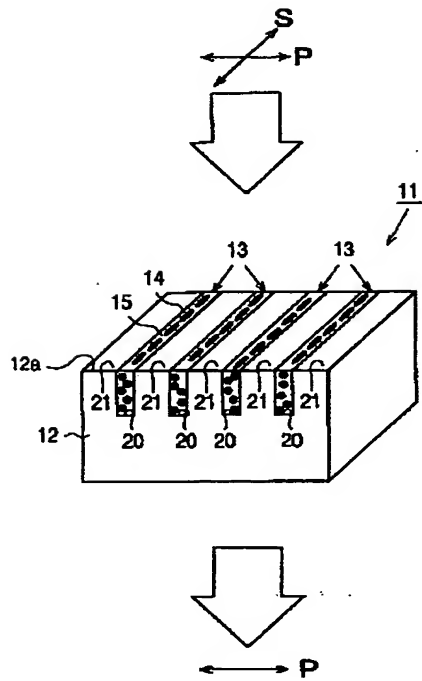


【図 4】 第 2 実施形態の偏光素子の製造方法を示す模式図であり、(a) 透明基板の表面の凹部にゾル状塗布液を塗布した状態を示す模式図、(b) 金属微粒子分散膜を形成した状態を示す模式図、(c) 金属微粒子分散体を作成する状態を示す模式図。

【符号の説明】

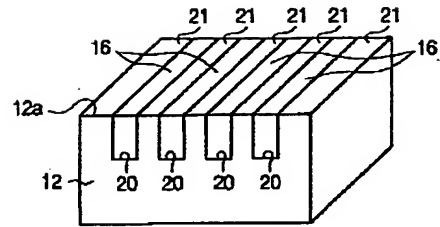
11…偏光素子、11a…ガラス基板、12…透明基板、12a…表面、13…金属微粒子分散体、14…金属微粒子、15…マトリックス材料、16…ゾル状塗布液、17…金属微粒子分散膜、18…加熱装置としての加熱炉、20…凹部、21…凸部。

【図3】

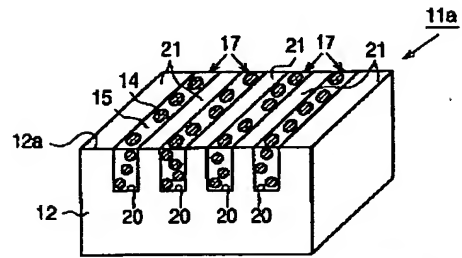


【図4】

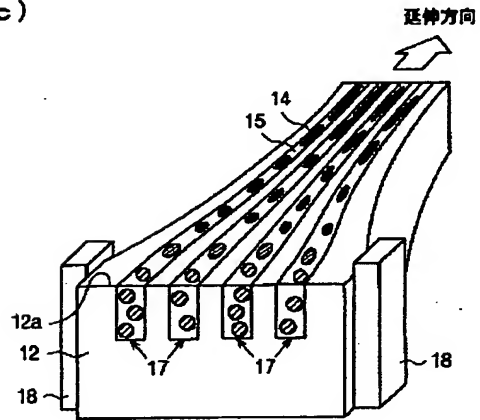
(a)



(b)



(c)



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA22 BA23 BB01 BB03
 BB42 BC03 BC05 BC09 BC25
 4G014 AH02
 4G059 AA08 AB09 AC30 CA01 CA08
 CB05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.